

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-292435

(43)Date of publication of application : 16.10.1992

(51)Int.Cl.

C03C 3/072

C03C 3/089

(21)Application number : 03-080592

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 20.03.1991

(72)Inventor : MARUYAMA SHIZUO  
ARAGAKI SEIICHI  
NAKADA KOHEI

## (54) OPTICAL GLASS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide optical glass realized in softening property at low temperature while maintaining optical constant having 1.55-1.70 refractive index and  $\geq 50$  Abbe's number and sufficient chemical durability, having good mold release property and suitable for fine press molding.

CONSTITUTION: The objective optical glass is characterized by adding an alkali metal oxide to optical glass consisting essentially of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{BaO}$ , e.g. conventional SK and SSK at a proper amount and simultaneously adding  $\text{TeO}_2$  component thereto at a proper amount and further adding total amount as F2 of fluoride component replaced by part or total of the component in each constituent metal oxide till maximum 5wt.% so as to make yield temperature lower and maintain low disperse optical characteristics.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the lens characterized by having the following composition and surrendering point temperature using optical glass 550 degrees C or less as optical glass in the manufacture method of the lens which carries out press forming of the softened optical glass, and makes a direct lens. With weight % SiO<sub>2</sub> 30-60 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-30 Li<sub>2</sub>O 2-10 Na<sub>2</sub>O 0-15 K<sub>2</sub>O 0-15 Cs<sub>2</sub>O 0-10 However, Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+Cs<sub>2</sub>O 2-25 MgO 0-10 SrO 0-10 CaO 0-30 BaO 0-45 However, CaO+BaO 15-50 ZnO 0-15 TeO<sub>2</sub> 0.1-10 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-10 PbO 0-10 aluminum 2O<sub>3</sub> 0-10 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0- Optical glass which consists of composition of the range of 2.

[Claim 2] F<sub>2</sub> of the fluoride component replaced by a part or all of one sort or two sorts or more of components in each metallic oxide according to claim 1 The manufacture method of the lens according to claim 1 characterized by containing the total quantity to carry out a maximum of 5% (% of the weight).

[Claim 3] The manufacture method of a lens given in any of the claim 1 to which a refractive index (nd) is characterized by 1.55-1.70, and the Abbe number (nud) having the optical constant of 50 or more ranges, and a claim 2 they are.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of the lens suitable for precision press forming which a refractive index (nd) has especially the aforementioned optical constant, and has in accordance with submission temperature about the optical glass with which 1.55-1.70, and the Abbe number (nud) have the optical constant of 50 or more ranges.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, there are PSK, SK, SSK, LaK, etc. of a shot catalog name as optical glass with which 1.55-1.70, and the Abbe number (nud) have [ a refractive index (nd) ] the optical constant of 50 or more ranges. It is known well that it is possible for refraction-in these low distribution glass to have the image formation property which is indispensable glass when making the optical image formation system which consists of two or more lenses used for a camera, a video camera, etc., and is not in the former by moreover using the aspheric lens using this glass, and to make an image formation system with little composition number of sheets of a lens.

[0003] However, producing an aspheric lens by the conventional grinding method is a precision press which carries out press forming of the glass softened in the company of some in recent years, and makes a direct lens since it is high cost and a rate of feeble-minded. Although this method is the epoch-making manufacture method suitable for mass-producing precision optical elements, such as a lens, molding temperature is an elevated temperature, configuration degradation of the front face of the metal mold which is used for fabrication for the reason is intense, rework of a mold is frequently needed, and it has become the cause by which this pulls up the cost of a product.

[0004] Although it is necessary to lower the temperature which glass softens and to fabricate in low temperature if possible in order to cope with this, since phenomena, such as forming Nakakane type weld and a crack of glass, generally tend to happen highly [ glass submission temperature ] as for the glass of comparatively low distribution, such as PSK, SK, SSK, and LaK, precision press forming belongs to difficult glass comparatively.

[0005] As what lowered submission temperature to the grade in which press forming is possible, maintaining the optical-character ability SK and near the SSK conventionally What [ uses SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (or Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as an indispensable component ] (JP,62-123040,A, JP,1-286934,A) What uses P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZnO as an indispensable component (JP,2-124743,A) is known.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, conventional SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SK that makes BaO a principal component, SSK composition — receiving — the thing and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which only added the alkali-metal oxide Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> As for the glass which contains a lanthanoids metallic oxide so much, weld with mold material tends to take place at the time of press forming. etc. — Or the glass which there is a fault, like glass tends to break at the time of fabrication, especially contains a lanthanoids metallic oxide so much does not have the enough low temperature performance of submission temperature. Moreover, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> The glass included so much has a problem in chemical durability, and has the fault that a degree of hardness tends to get damaged small.

[0007] this invention was made in view of the above-mentioned actual condition, maintaining refractive-index (nd)1.55-1.70, the optical constant of the range of the 50 or more Abbe numbers (nud), and sufficient chemical durability, it makes the softening degree in low temperature realize, and the purpose is in offering the manufacture method of the lens suitable for precision press forming with a still better mold-release characteristic with mold material.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention takes an example in many faults of above conventional optical glass and the optical glass for press forming. the conventional SK and SSK which make indispensable SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and BaO as a result of conducting research investigation — receiving — an alkali-metal oxide — optimum dose \*\*\*\*\*, simultaneously TeO<sub>2</sub> a component — a minute amount or optimum dose \*\*\*\*\* — by things It not only lowers submission temperature greatly, but it found out the bird clapper that neither the weld with mold material nor the crack of glass can happen easily, without spoiling chemical durability.

[0009] That is, in the manufacture method of the lens which the manufacture method of the lens of this invention carries out press forming of the softened optical glass, and makes a direct lens, it is the manufacture method of the lens characterized by having the following composition and surrendering point temperature using optical glass 550 degrees C or less as optical glass. With weight % SiO<sub>2</sub> 30-60 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-30 Li<sub>2</sub>O 2-10 Na<sub>2</sub>O 0-15 K<sub>2</sub>O 0-15 Cs<sub>2</sub>O 0-10 However, Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+Cs<sub>2</sub>O 2-25 MgO 0-10 SrO 0-10 CaO 0-30 BaO 0-45 However, CaO+BaO 15-50 ZnO 0-15 TeO<sub>2</sub> 0.1-10 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-10 PbO 0-10 aluminum 2O<sub>3</sub> 0-10 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0- As for the lens obtained by the lens manufacture method of this invention which consists of composition of the range of 2, and which carried out the optical-glass above, 1.55-1.70, and the Abbe number (nud) have [ the refractive index (nd) ] the optical constant of 50 or more ranges. [0010] F<sub>2</sub> of the fluoride component replaced by a part or all of one sort or two sorts or more of components in the above-mentioned metallic oxide for low-temperature-izing of the submission temperature of the above-mentioned optical glass, and low distribution optical-character ability maintenance \*\*\*\*\* — it is the optical glass which contains 0 - 5% (% of the weight) as the total quantity

[0011] The reason which limited each component range of the optical glass concerning this invention as mentioned above is as follows.

[0012] SiO<sub>2</sub> It is the principal component which constitutes a glass mesh, and is effective in raising chemical durability. However, at less than 30%, the above-mentioned effect decreases and a refractive index (nd) becomes large too much. Moreover, if 60% is

surpassed and it increases, elevation of submission temperature will be imitated and it will become Lycium chinense.

[0013] B-2 O3 SiO2 A glass mesh is constituted similarly, and it is effective in stabilizing glass, and is effective as a low decentralization component. However, at less than 5%, if there are few above-mentioned effects and they surpass 30%, chemical durability will become bad.

[0014] By considering as an indispensable component, the submission temperature of glass can be made to low-temperature-ize dramatically, melting nature becomes good, and Li2 O, Na2 O, K2 O, and Cs2 O (in pointing all of these four components out below, it indicates it as R2 O) have the effect of making a devitrification inclination improving. in order to make these effects, especially surrendering point temperature into 550 degrees C or less -- the amount of Li2 O -- as 2% and the total quantity of R2 O -- at least 2% -- desirable -- 5% or more -- \*\*\*\* Moreover, since evils -- the optical constant of the request to which chemical durability will get worse if there is too much R2 O, and a coefficient of thermal expansion becomes large too much is not obtained -- appear, let [ O / Li2 O and Cs2 ] 25% be a peak for 15% as the total quantity of R2O further about 10%, Na2 O, and K2 O, respectively.

[0015] at less than 15%, although CaO and BaO are still more effective in the stabilization of glass in order to obtain a desired optical constant, it is ineffective at the total quantity, and if it surpasses by CaO and it surpasses 50% by the total quantity of CaO and BaO 45% by BaO 30%, aggravation of chemical durability and increase of a devitrification inclination will be caused

[0016] Although MgOSrO is effective in improvement in glass melting nature and chemical durability, if it surpasses 10%, respectively, it will come to seldom obtain desired submission temperature.

[0017] Although ZnO is also effective in improvement in glass melting nature and chemical durability, if 15% is surpassed, it will be hard coming to obtain a desired optical constant, and a glass component will volatilize in the case of precision press forming, and it becomes the cause of degrading metal mold.

[0018] TeO2 the component which has an important meaning in this invention -- it is -- TeO2 an indispensable component -- carrying out -- optimum dose \*\*\*\*\* -- by things, it is adding to the weld prevention effect of the glass and metal mold at the time of press forming, and effects, such as low-temperature-izing of submission temperature, stabilization, and improvement in chemical durability, are shown in order to pull out these effects enough -- the minimum the amount of 0.1% -- desirable -- 0.5% or more of TeO2 It is required. Moreover, TeO2 Since a desired optical constant cannot be obtained and problems, such as coloring, will be produced if there are not much many amounts, the peak which can be introduced is taken as to 10%.

[0019] Bi 2O3 And PbO has an effect in low-temperature-izing of submission temperature, and improvement in chemical durability. However, Bi 2O3 which can be introduced into glass in order to obtain a desired optical constant Or the peak of PbO may be 10%.

[0020] aluminum 2O3 Although it is effective in improvement in chemical durability, if 10% is surpassed, the submission temperature of glass will become high.

[0021] As 2O3 and Sb 2O3 Although it is a component required in order to promote a clear operation, in order to maintain the effect, 2% or less of amount is enough.

[0022] F2 Although it is an effective component for maintenance of low-temperature-izing of submission temperature, and the optical-character ability as low distribution optical glass, if 5% is surpassed, a glass component will volatilize in the case of precision press forming, and it becomes the cause of degrading metal mold.

[0023] In the optical glass of this invention, for the adjustment of optical-character ability, the improvement of melting nature, and the improvement of chemical durability to everything but the above-mentioned component Unless it separates from the purpose of this invention, SnO, Y2 O3, and La2 O3, Nb 2O5, Ta 2O5, Ga 2O3, Yb 2O3, In 2O3, Gd2 O3, Ga 2O3, WO3, GeO2, ZrO2, and TiO2 etc. -- suitable amount content can be carried out

[0024] When carrying out precision press forming of optical glass, in order to, prevent the injury on metal mold if possible, it is desirable to make press temperature into about 600 degrees C or less, and since the press-forming temperature of optical glass, on the other hand, needs temperature higher about 50 degrees C than the submission temperature of the glass, the aforementioned surrendering point temperature needs to consider as 550 degrees C or less which is about 50-degree-C or more low temperature than the press temperature of 600 degrees C (press-forming temperature). It is suitable for precision press forming that the surrendering point temperature of the optical glass of the reason for the above to this invention is 550 degrees C or less, and it is clear also from the below-mentioned example.

[0025]

[Example] The example which starts this invention below is explained.

[0026] The mold before press forming [ in / the forming experiment of this invention / in drawing 1 ], the cross section of a glass material, and drawing 2 express the mold after press forming, and the cross section of a glass sample, and drawing 3 expresses the temperature schedule of press forming.

[0027] It is the glass sample to which a punch and 2 carried out 1 and female mold and 3 carried out the precision press of the glass material before fabrication, and 4.

[0028] First, composition (a numeric value is weight %), a refractive index (nd), the Abbe number (nud), surrendering point temperature (At), and water resistance are shown in Table 1 about the glass of a total of an example and 15 sorts of examples of comparison.

[0029]

[Table 1]

表 1

成分	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO <sub>2</sub>	43.0	44.0	42.0	40.0	30.0	60.0	44.9	46.0	41.0	47.0	44.5	28.0	43.8	44.8	38.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	6.0	24.0	10.0	7.0	5.0	10.0	5.0	11.5	9.0	9.5	18.0	9.0	9.0	8.8
Li <sub>2</sub> O	5.5	5.5	7.0	5.0	5.0	7.0	2.0	10.0	2.0	5.0	2.0	5.0	5.5	6.0	2.0
Na <sub>2</sub> O	1.5	2.0		1.0	2.8		3.0				2.0	13.5	1.5	2.0	8.5
K <sub>2</sub> O	0.5	1.0			4.0						1.0	0.5	1.5		8.5
CaO							1.0								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	4.5	1.0	4.0	4.0	2.0	4.0	5.0	2.0	2.0	4.5	3.0	4.0	4.0	4.0
MgO							1.0	1.0							
CaO					3.0					25.0		4.5		10.0	
SrO						4.0	1.0								
ZnO	3.5	3.0			10.0		9.0	2.0	0.5			2.5	3.5	4.0	3.0
BaO	29.8	31.4	22.8	29.8	30.0	18.8	20.0	28.8	30.8	10.8	33.8	23.0			
PbO									7.5						
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							3.0								
TeO <sub>2</sub>	0.8	0.1	3.0	10.0	2.0	3.0	1.0	1.0	0.5	1.0					
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0.2	0.2				0.2	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	1.0	0.2		0.2
F <sub>2</sub>	2.0	1.0			2.0				4.0			1.0	2.0		
n <sub>d</sub>	1.5833	1.5837	1.5818	1.5373	1.5799	1.5990	1.5131	1.6256	1.5512	1.5503	1.5833	1.5738	1.5807	1.6344	1.5722
v <sub>d</sub>	59.4	59.1	62.8	56.0	55.8	60.9	58.7	59.7	55.0	59.7	59.4	57.1	60.0	60.1	56.3
At	513	509	540	508	543	510	546	489	547	506	600	440	519	503	483
耐水性	0.04	0.06	0.07	0.06	0.05	0.06	0.04	0.07	0.03	0.05	0.03	0.46	0.05	0.05	0.06

Using the raw material which consists of an oxide, a carbonate, a nitrate, or a fluoride, about each composition, glass was calculated and prepared to the desired quantitative ratio so that it might be set to 250ml in the amount of glass. After the prepared raw materials for glass mixture performed and carried out founding of the homogenizing of glass by stirring with the platinum rod after mixing so that it may become beforehand sufficiently homogeneous, and performing the dissolution at 1000-1300 degrees C for about 3 hours using a 300ml platinum crucible, it slushed melting glass into the mold of the preheated carbon, obtained the glass block, and annealed this. In order to check many properties of glass, the little glass for measurement samples was cut down from the produced glass block, and a refractive index (nd), the Abbe number (n<sub>d</sub>), surrendering point temperature (At), and waterproof measurement were performed. Water resistance performed the examination by the powder method based on Japanese optical Semiconductor Equipment & Materials International specification (JOGIS specification), and made it the evaluation value with the weight decrement (% of the weight) of glass.

[0030] It was processed by next having started the produced glass block, and considered as the glass material of the shape of a ball for a precision press. This glass material is surface roughness Rmax. It finish-machined so that it might be set to 0.01 micrometers or less.

[0031] The forming experiment was conducted to seven sorts of die materials as shown in Table 2 using this glass material.

[0032]

[Table 2]

【表2】

型 材	実 施 例										比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
WC	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
TiN/WC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×	△
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×	×
SiC	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
ZrB <sub>2</sub> /WC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×	×
サファイア	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×
(Pt-1r)/WC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	△	×

○: 100回まで融着なし    △: 50回まで融着なし    △: 10回まで融着なし    ×: 10回以内に融着発生

In addition, drawing 1 is drawing showing the state before fabrication, in one in drawing, a punch and 2 show female mold and 3 shows a glass material. A punch 1 and female mold 2 are surface roughness Rmax, respectively. The precision of less than 0.01 micrometers was processed and a punch 1 and female mold 2 used the same material in the experiment. Moreover, about three

sorts, TiN/WC, ZrB<sub>2</sub> / WC, and (Pt-Ir)/WC, what formed the thin film of 2000–3000Å TiN, ZrB<sub>2</sub>, and an alloy (Pt-Ir) in the front face of WC (tungsten carbide) which processed a predetermined precision by the spatter, respectively was used among the mold material shown in Table 2.

[0033] After fabrication installed the glass material 3 on female mold 2 and exhausted the inside of a making machine below to 10–2 Torr first, it introduced nitrogen gas and was taken as nitrogen–gas–atmosphere mind. Then, glass and metal mold were heated to the schedule shown in drawing 3 , after reaching a predetermined molding temperature (T<sub>0</sub>), it held as it is for 5 minutes, and it fabricated by the pressure of 100 kg/cm<sup>2</sup> by pressurizing a punch 1 for 5 minutes after that. After completing pressing and removing a pressure, the cooling rate was cooled to 50–degree–C low temperature (T<sub>1</sub>) rather than transition temperature by –5 degrees C/min, it cooled the speed –20 degrees C / more than min after that, and the lens–like glass sample 4 was taken out at the temperature of 200 degrees C or less. In addition, in order to make a process condition regularity also to different glass, each viscosity of glass performed molding temperature (T<sub>0</sub>) at the temperature equivalent to 109.5P.

[0034] The glass after fabrication evaluated by [ which are depended on the scattered light and the optical microscope by viewing ] checking existence of local weld generating.

[0035] The forming experiment was conducted a maximum of 100 times to the combination of one glass – type material. The experimental result shown in Table 2 performs an evaluation classification by the number of times of fabrication until weld occurs first in the combination experiment of each glass – type material.

[0036] It is TeO<sub>2</sub> so that clearly from Table 2. There was more number of times of the glass of the example which consists of composition of this invention which carries out suitable amount content which can be fabricated compared with it of the example of comparison, and the result with a good mold–release characteristic was obtained.

[0037]

[Effect of the Invention] It is the alkali–metal oxide of optimum dose, and TeO<sub>2</sub> to composition of the conventional SK and SSK to which the optical glass of this invention makes a principal component SiO<sub>2</sub>, B–2 O<sub>3</sub>, and BaO as explained above. Since a component is added Maintaining refractive indexes (nd) 1.55–1.70, a 50 or more Abbe numbers (n<sub>ud</sub>) optical constant, and sufficient chemical durability, the softening degree in low temperature is realized and it is effective in obtaining the optical glass with which a mold–release characteristic with mold material is suitable for good precision press forming. Moreover, F<sub>2</sub> of optimum dose It is effective in maintaining low–temperature–izing of submission temperature, and low distribution optical–character ability by making it contain.

---

[Translation done.]

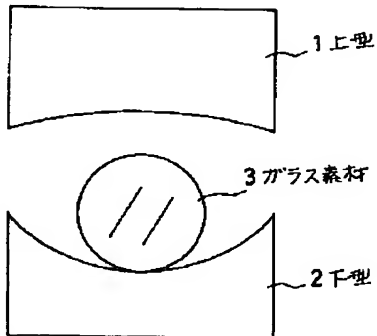
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

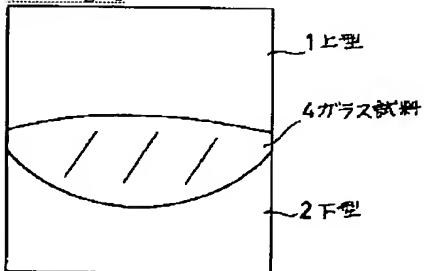
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

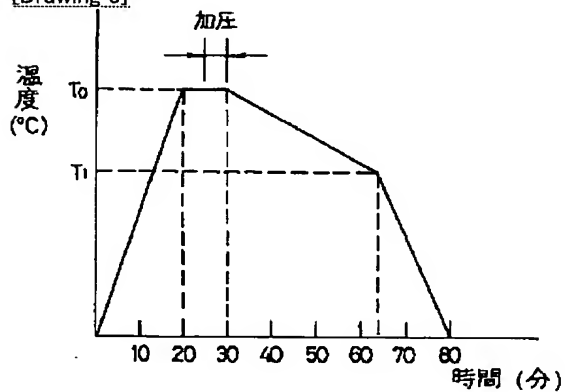
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3150992号

(P3150992)

(45) 発行日 平成13年 3 月26日 (2001. 3. 26)

(24) 登録日 平成13年 1 月19日 (2001. 1. 19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 3 C 3/072

C 0 3 C 3/072

3/089

3/089

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-80592

(22) 出願日 平成 3 年 3 月20日 (1991. 3. 20)

(65) 公開番号 特開平4-292435

(43) 公開日 平成 4 年10月16日 (1992. 10. 16)

審査請求日 平成10年 2 月25日 (1998. 2. 25)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72) 発明者 丸山 静夫

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キ

ヤノン株式会社内

(72) 発明者 新垣 誠一

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キ

ヤノン株式会社内

(72) 発明者 中田 耕平

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キ

ヤノン株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外 2 名)

審査官 前田 仁志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レンズの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 軟化させた光学ガラスをプレス成形して  
直接レンズを作るレンズの製造方法において、光学ガラ\*

重量%で

S i O<sub>2</sub>

3 0 ~ 6 0

B<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

5 ~ 3 0

L i<sub>2</sub> O

2 ~ 1 0

N a<sub>2</sub> O

0 ~ 1 5

K<sub>2</sub> O

0 ~ 1 5

C s<sub>2</sub> O

0 ~ 1 0

ただし、L i<sub>2</sub> O + N a<sub>2</sub> O + K<sub>2</sub> O + C s<sub>2</sub> O

2 ~ 2 5

M g O

0 ~ 1 0

S r O

0 ~ 1 0

C a O

0 ~ 3 0

B a O

0 ~ 4 5

2

\* スとして、下記組成を有し、屈伏点温度が5 5 0 °C以下  
の光学ガラスを用いることを特徴とするレンズの製造方  
法。

3  
ただし、CaO+BaO  
ZnO  
TeO<sub>2</sub>  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
PbO  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4  
15~50  
0~15  
0.1~10  
0~10  
0~10  
0~10  
0~2

の範囲の組成からなる光学ガラス。

【請求項2】 請求項1に記載の各金属酸化物中の1種または2種以上の成分の一部または全部と置換したフッ化物成分のF<sup>2</sup>としての合計量を最大5%（重量%）まで含有することを特徴とする請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項3】 屈折率（ $n_d$ ）が1.55~1.70、アッペ数（ $\nu_d$ ）が50以上の範囲の光学恒数を有することを特徴とする請求項1および請求項2の何れかに記載のレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、屈折率（ $n_d$ ）が1.55~1.70、アッペ数（ $\nu_d$ ）が50以上の範囲の光学恒数を有する光学ガラスに関し、特に前記光学恒数を有し屈伏温度をあわせもつ精密プレス成形に適したレンズの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、屈折率（ $n_d$ ）が1.55~1.70、アッペ数（ $\nu_d$ ）が50以上の範囲の光学恒数を有する光学ガラスとしてショットカタログ名称のPSK、SK、SSK、LaKなどがある。これらの中屈折低分散ガラスはカメラやビデオカメラなどに使われる複数のレンズからなる光学結像系を作る場合に必須なガラスであり、しかもこのガラスを用いた非球面レンズを使用することによって従来にない結像特性を持ち、かつ、レンズの構成枚数の少ない結像系を作ることが可能であることは良く知られている。

【0003】 しかしながら、従来の研削研磨法で非球面レンズを作製することは高コスト、低能率であるため、近年いくつかの企業において軟化させたガラスをプレス成形して直接レンズを作る精密プレス成形技術が盛んに開発されるようになってきた。この方法はレンズ等の精密光学素子を大量生産するのに適した画期的な製造方法であるが、成形温度が高温であり、そのために成形に用いる金型の表面の形状劣化が激しく、頻繁に型の再加工が必要となり、これが製品のコストを上げる原因となっている。

【0004】 これに対処するためにはガラスが軟化する温度を下げ、なるべく低い温度において成形を行なう必要があるが、一般にPSK、SK、SSK、LaKなどの比較的 low 分散のガラスは、ガラス屈伏温度が高く、また、成形中金型との融着やガラスの割れなどの現象が起

こり易いことなどから、比較的精密プレス成形が困難なガラスに属している。

【0005】 従来、SK、SSK近傍の光学性能を維持させつつ、プレス成形が可能な程度まで屈伏温度を下げたものとしては、SiO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（あるいはGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を必須成分とするもの（特開昭62-123040、特開平1-286934）や、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnOを必須成分とするもの（特開平2-124743）が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来のSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaOを主成分とするSK、SSK組成に対して単にアルカリ金属酸化物を添加しただけのものやLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのランタノイド金属酸化物を多量に含むガラスはプレス成形時に型材との融着が起こりやすく、あるいは、成形時にガラスが割れやすいなどの欠点があり、特にランタノイド金属酸化物を多量に含むガラスは屈伏温度の低温性が十分でない。また、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を多量に含むガラスは化学的耐久性に問題があり、また、硬度が小さく傷付きやすいといった欠点がある。

【0007】 本発明は、上記の実情にかんがみてなされたもので、その目的は、屈折率（ $n_d$ ）1.55~1.70、アッペ数（ $\nu_d$ ）50以上の範囲の光学恒数と充分な化学的耐久性を維持させつつ、低温での軟化性を実現させ、さらに型材との離型性が良好な精密プレス成形に適するレンズの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、以上のような従来の光学ガラス及びプレス成形用光学ガラスの諸欠点をかんがみて、研究調査を行なった結果、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaOを必須とする従来のSK、SSKに対してアルカリ金属酸化物を適量加えると同時にTeO<sub>2</sub>成分を微量、もしくは、適量加えることによって、化学的耐久性を損なうことなく屈伏温度を大きく下げればかりでなく、型材との融着やガラスの割れが起こりにくくなることを見出した。

【0009】 すなわち、本発明のレンズの製造方法は軟化させた光学ガラスをプレス成形して直接レンズを作るレンズの製造方法において、光学ガラスとして、下記組成を有し、屈伏点温度が550℃以下の光学ガラスを用いることを特徴とするレンズの製造方法である。

5	
重量%で	
SiO <sub>2</sub>	30~60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~30
Li <sub>2</sub> O	2~10
Na <sub>2</sub> O	0~15
K <sub>2</sub> O	0~15
Cs <sub>2</sub> O	0~10
ただし、Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+Cs <sub>2</sub> O	2~25
MgO	0~10
SrO	0~10
CaO	0~30
BaO	0~45
ただし、CaO+BaO	15~50
ZnO	0~15
TeO <sub>2</sub>	0.1~10
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~10
PbO	0~10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~10
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~2

#### の範囲の組成からなる光学ガラス

上記した本発明のレンズ製造方法によって得られるレンズは、屈折率( $n_d$ )が1.55~1.70、アッペ数( $\nu_d$ )が50以上の範囲の光学恒数を有している。

【0010】上記光学ガラスの屈伏温度の低温化、低分散光学性能維持のため上記金属酸化物中の1種または2種以上の成分の一部または全部と置換したフッ化物成分のF<sub>2</sub>としての合計量として0~5%（重量%）を含有する光学ガラスである。

【0011】本発明に係る光学ガラスの各成分範囲を上記のように限定した理由は次の通りである。

【0012】SiO<sub>2</sub>は、ガラス網目を構成する主成分であり、化学的耐久性を向上させる効果がある。しかし、30%未満では上記効果が少なくなり、また、屈折率( $n_d$ )が大きくなりすぎる。また、60%をこえると屈伏温度の上昇をまねくことになる。

【0013】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、SiO<sub>2</sub>と同様ガラス網目を構成し、ガラスを安定化させる効果があり、また、低分散化成分として有効である。しかし、5%未満では上記の効果が少なく、30%をこえると化学的耐久性が悪くなる。

【0014】Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O（以下この4成分をすべて指す場合にはR<sub>2</sub>Oと記載）は、必須成分とすることによってガラスの屈伏温度を劇的に低温化させることができ、溶解性が良好となり、失透傾向を改善させる効果を有する。これらの効果、特に屈伏点温度を550℃以下にするためには、Li<sub>2</sub>O量で2%、R<sub>2</sub>Oの合計量として最低2%、好ましくは5%以上を要す。また、R<sub>2</sub>Oが多すぎると化学的耐久性が悪化し、熱膨張係数が大きくなりすぎる、所望の光学恒数が得られない等の弊害が現われるためにLi<sub>2</sub>O、

Cs<sub>2</sub>Oについてはそれぞれ10%、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oについてはそれぞれ15%を、さらにR<sub>2</sub>Oの合計量として25%を最大量とする。

【0015】CaO、および、BaOは所望の光学恒数を取得するため、さらに、ガラスの安定化に有効であるが、合計量で15%未満では効果が無く、CaOで30%、BaOで45%、CaOとBaOの合計量で50%をこえると化学的耐久性の悪化、失透傾向の増大を引き起こす。

30 【0016】MgO、SrOはガラス溶解性、化学的耐久性の向上に有効であるがそれぞれ10%をこえると所望の屈伏温度を得づらくなる。

【0017】ZnOもガラス溶解性、化学的耐久性の向上に有効であるが15%をこえると所望の光学恒数を得づらくなり、また、精密プレス成形の際ガラス成分が揮発し、金型を劣化させる原因となる。

40 【0018】TeO<sub>2</sub>は、本発明において重要な意味を持つ成分であり、TeO<sub>2</sub>を必須成分として適量加えることによって、プレス成形時におけるガラスと金型との融着防止効果に加えて屈伏温度の低温化、安定化、化学的耐久性の向上等の効果を示す。これらの効果を十分引き出すためには最低0.1%量の、好ましくは0.5%以上のTeO<sub>2</sub>が必要である。また、TeO<sub>2</sub>量が多すぎると所望の光学恒数を取得することができず、また、着色等の問題を生じるため、導入できる最大量は10%までとする。

【0019】Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびPbOは屈伏温度の低温化、化学的耐久性の向上に効果がある。ただし、所望の光学恒数を取得するためにガラス中に導入できるBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、またはPbOの最大量は10%とする。

【0020】 $Al_2O_3$ は化学的耐久性の向上に有効であるが10%をこえるとガラスの屈伏温度が高くなる。

【0021】 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ は清澄作用を促進させるために必要な成分であるが、その効果を維持させるためには2%以下の量で充分である。

【0022】 $F_2$ は屈伏温度の低温化、低分散光学ガラスとしての光学性能の維持のために有効な成分であるが、5%をこえると精密プレス成形の際ガラス成分が揮発し、金型を劣化させる原因となる。

【0023】本発明の光学ガラスには、上記成分の他に10 光学性能の調整、溶融性の改良、化学的耐久性の改善のために、本発明の目的から外れない限り、 $SnO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $GeO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ などを適量含有させることができる。

【0024】光学ガラスの精密プレス成形をする場合には、金型の損傷をなるべく防ぐためにプレス温度を600℃程度以下とすることが望ましく、一方光学ガラスのプレス成形温度はそのガラスの屈伏温度よりも約50℃ 20

高い温度を必要とすることから、前記屈伏点温度はプレス温度600℃（プレス成形温度）より約50℃以上低い温度である550℃以下とすることが必要である。上記理由から、本発明の光学ガラスの屈伏点温度が550℃以下であることは精密プレス成形に好適であり、後述の実施例からも明らかである。

【0025】

【実施例】以下本発明に係る実施例について説明する。

【0026】図1は本発明の成形実験におけるプレス成形前の型とガラス素材の断面図、図2はプレス成形後の型とガラス試料の断面図、図3はプレス成形の温度スケジュールを表わす。

【0027】1は上型、2は下型、3は成形前のガラス素材、4は精密プレスしたガラス試料である。

【0028】まず、表1に実施例、比較例合計15種のガラスについて、組成（数値は重量%）、屈折率（ $n_d$ ）、アッペ数（ $\nu_d$ ）、屈伏点温度（ $A_t$ ）、および耐水性を示す。

【0029】

【表1】

表 1

成分	実施例															比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
SiO <sub>2</sub>	43.0	44.0	42.0	40.0	30.0	60.0	44.8	46.0	41.0	47.0	44.5	28.0	43.8	44.8	38.0					
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	6.0	24.0	10.0	7.0	5.0	10.0	5.0	11.5	9.0	9.5	18.0	9.0	9.0	8.8					
Li <sub>2</sub> O	5.5	5.5	7.0	5.0	5.0	7.0	2.0	10.0	2.0	5.0	2.0	6.0	5.6	6.0	2.0					
Na <sub>2</sub> O	1.5	2.0		1.0	2.8		3.0				2.0	13.5	1.5	2.0	8.5					
K <sub>2</sub> O	0.5	1.0			4.0						1.0	0.5	1.5		8.5					
Cs <sub>2</sub> O							1.0													
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	4.5	1.0	4.0	4.0	2.0	4.0	6.0	2.0	2.0	4.5	3.0	4.0	4.0	4.0					
MgO							1.0	1.0												
CaO					3.0					25.0		4.6		10.0						
SrO						4.0	1.0													
ZnO	3.5	3.0			10.0		9.0	2.0	0.5			2.5	3.5	4.0	3.0					
BaO	29.8	31.4	22.8	29.8	30.0	18.8	20.0	28.8	30.8	10.8	33.8	23.0								
PbO									7.5											
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							3.0													
TeO <sub>2</sub>	0.8	0.1	3.0	10.0	2.0	3.0	1.0	1.0	0.5	1.0										
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0.2	0.2				0.2						
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	1.0	0.2		0.2					
F <sub>2</sub>	2.0	1.0			2.0				4.0			1.0	2.0							
n <sub>d</sub>	1.5333	1.5337	1.5313	1.5373	1.5799	1.5990	1.5131	1.5256	1.5512	1.5503	1.5333	1.5733	1.5307	1.5344	1.5722					
ν <sub>d</sub>	59.4	59.1	62.8	58.0	55.8	60.9	58.7	59.7	55.0	59.7	59.4	57.1	60.0	60.1	56.3					
A <sub>t</sub>	513	509	540	508	543	510	546	489	547	506	600	440	519	503	483					
耐水性	0.04	0.06	0.07	0.06	0.05	0.06	0.04	0.07	0.03	0.05	0.03	0.46	0.05	0.05	0.05					

ガラスは酸化物、炭酸塩、硝酸塩、あるいはフッ化物からなる原料を用いて、それぞれの組成について、ガラス量で250mlになるよう所望の量比に計算、調合した。調合したガラス原料混合物はあらかじめ充分均質になるよう混合し、300mlの白金るつぽを用いて1000～1300℃で約3時間溶解を行なった後、白金棒による攪拌によってガラスの均質化を行ない清澄した後、予熱

50

してあったカーボンの型に溶融ガラスを流し込んでガラスブロックを得、これを徐冷した。ガラスの諸特性を確認するために、作製したガラスブロックから少量の測定試料用ガラスを切り出し、屈折率(n<sub>d</sub>)、アッペ数(ν<sub>d</sub>)、屈伏点温度(A<sub>t</sub>)、耐水性の測定を行なった。耐水性は日本光学工業規格(JOGIS規格)に基づいた粉末法による試験を行ない、ガラスの重量減少

11

12

量(重量%)をもって評価値とした。

【0030】つぎに、作製したガラスブロックを切り出して加工を行ない精密プレス用のボール状のガラス素材とした。このガラス素材は表面粗さ $R_{a, \dots}$ が $0.01\mu\text{m}$ 以下となるよう仕上げ加工を行なった。

\*

\*【0031】このガラス素材を用いて表2に示すような7種の型材料に対して成形実験を行なった。

【0032】

【表2】

【表2】

型 材	実 施 例										比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
WC	○	△	○	○	○	●	○	○	○	○	×	×	×	×	×
TiN/WC	●	○	○	○	○	○	●	●	○	○	×	△	△	×	△
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×	×
SiC	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
ZrB <sub>2</sub> /WC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×	×
サファイア	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×
(Pt-Ir)/WC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	△	×

○: 100回まで融着なし    △: 10回以内で融着発生  
 ○: 50回まで融着なし    △: 10回まで融着なし    ×: 10回以内に融着発生

なお、図1は成形前の状態を表わす図であり、図中1は上型、2は下型、3はガラス素材を示す。上型1および

下型2はそれぞれ表面粗さ $R_{a, \dots}$ を $0.01\mu\text{m}$ 以内の精度に加工し、実験では上型1、下型2とも同一材料を用い

た。また、表2に示す型材のうちTiN/WC、ZrB<sub>2</sub>/WC、(Pt-Ir)/WCの3種については所定の精度に加工したWC（炭化タングステン）の表面にスパッタ法でそれぞれ2000～3000オングストロームのTiN、ZrB<sub>2</sub>、(Pt-Ir)合金の薄膜を形成したものを使用した。

【0033】成形は、まず、ガラス素材3を下型2の上に設置し、成形機内を10<sup>-2</sup> Torr以下に排気した後、窒素ガスを導入して窒素ガス雰囲気とした。その後、図3に示すスケジュールでガラスおよび金型を加熱し、所定の成形温度（T<sub>0</sub>）に達した後5分間そのまま保持し、その後100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間上型1を加圧して成形を行なった。加圧成形が終了し、圧力を除去した後、冷却速度を-5℃/minで転移温度よりも50℃低い温度（T<sub>1</sub>）まで冷却を行ない、その後は-20℃/min以上の速度で冷却をして200℃以下の温度でレンズ状のガラス試料4を取り出した。なお、異なるガラスに対しても成形条件を一定にするために、成形温度（T<sub>0</sub>）はそれぞれのガラスの粘性が10<sup>3.5</sup>ポアズに相当する温度で行なった。

【0034】成形後のガラスは、目視による散乱光および光学顕微鏡による局所的な融着発生の有無の確認をすることによって評価を行なった。

【0035】成形実験は、1つのガラス-型材の組み合わせに対して最高100回まで行なった。表2に示す実験結果は、各ガラス-型材の組み合わせ実験において、最初に融着が発生するまでの成形回数によって評価分類を行なったものである。

10

20

\*

\*【0036】表2から明らかなように、TeO<sub>2</sub>を適量含有する本発明の組成からなる実施例のガラスの成形可能回数は比較例のそれに比べて一段と多く、離型性良好な結果が得られた。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように本発明の光学ガラスは、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaOを主成分とする従来のSK、SSKの組成に対して適量のアルカリ金属酸化物とTeO<sub>2</sub>成分を加えるので、屈折率（n<sub>d</sub>）1.55～1.70、アッペ数（ν<sub>d</sub>）50以上の光学恒数と十分な化学的耐久性を維持させつつ、低温での軟化性を実現し、型材との離型性が良好な精密プレス成形に適する光学ガラスを得る効果がある。また、適量のF<sub>2</sub>を含有せしめることにより屈伏温度の低温化と低分散光学性能を維持する効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の成形実験におけるプレス成形前の型とガラス素材の断面図である。

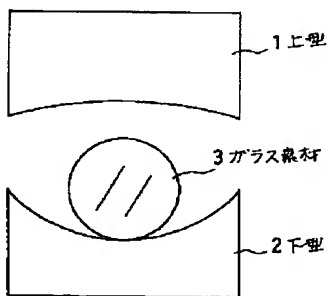
【図2】本発明の成形実験におけるプレス成形後の型とガラス試料の断面図である。

【図3】本発明のプレス成形の温度スケジュールを表わす。

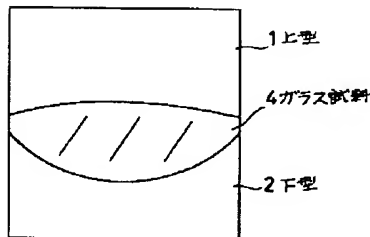
【符号の説明】

- 1 上型
- 2 下型
- 3 成形前のガラス素材
- 4 精密プレスしたガラス試料

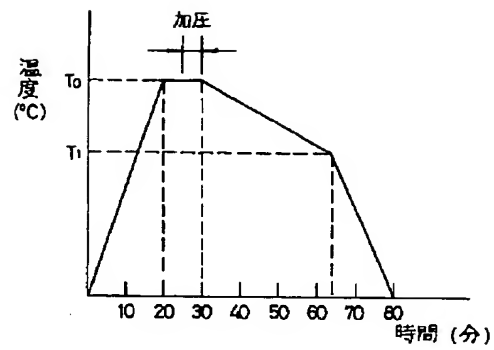
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭58-145638 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C03C 3/072

C03C 3/089